



新世纪高等学校规划教材·化学系列

简明无机及 分析化学

(第2版)

师春祥◎主编

JIANMING WUJI JI
FENXI HUAXUE



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社



新世纪高等学校规划教材·化学系列

简明无机及 分析化学

(第2版)

师春祥◎主编

JIANMING WUJI JI
FENXI HUAXUE



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

简明无机及分析化学/师春祥主编. —2版. —北京: 北京师范大学出版社, 2016. 8

新世纪高等学校规划教材·化学系列

ISBN 978-7-303-21066-4

I. ①简… II. ①师… III. ①无机化学—高等学校—教材 ②分析化学—高等学校—教材 IV. ①O61 ②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 183038 号

营销中心电话 010-62978190 62979006
北师大出版社科技与经管分社 <http://jsws.bnupg.com>
电子信箱 kjig@bnupg.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com
北京市海淀区新街口外大街 19 号
邮政编码: 100875

印 刷: 北京京师印务有限公司
经 销: 全国新华书店
开 本: 787 mm×1092 mm 1/16
印 张: 17.5
字 数: 388 千字
版 次: 2016 年 8 月第 2 版
印 次: 2016 年 8 月第 4 次印刷
定 价: 38.00 元

策划编辑: 范 林 雷晓玲 责任编辑: 范 林 雷晓玲
美术编辑: 刘 超 装帧设计: 刘 超
责任校对: 赵非非 责任印制: 赵非非

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-62978190

北京读者服务部电话: 010-62979006-8021

外埠邮购电话: 010-62978190

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-62979006-8006

简明无机及分析化学(第2版)

编委会

主 编 师春祥

副主编 刘新元 崔文芳

编 者 师春祥 刘新元 崔文芳 包七十三 张宇飞

那仁格日乐 刘新芬 张艳萍

主 审 杨桂梧教授(内蒙古农业大学理学院)

周 毅教授(内蒙古科技大学包头师范学院化学系)

第2版前言

为了适应农林院校化学课程改革的需要,2009年组织我校部分教师编写了《简明无机及分析化学》一书。由于编写时间仓促以及编者水平有限等原因,书中一些提法没有仔细斟酌,出现了种种疏漏与不妥,给广大读者带来不便与困惑,我深感内疚痛责,在此深表歉意,同时感谢使用此书的师生们的宽容与厚爱。深感欣慰的是整本书的逻辑性、连续性、内容处理的技巧性都比较合理,没有出现科学性、原则性的错误。

与第一版比较,第二版充实了习题,力争做到习题紧扣每章节的内容,便于理解掌握有关章节的内容;增加了部分实验内容,突出了基础性、实用性、趣味性,以期达到实验的规范化与创新性相结合,培养学生分析问题、解决问题的能力,力求做到理论联系实际,并注重反映现代科学新成果、新技术;增加了一些与现代生活、科技发展、化学学科前沿进展的相关资料,以提高同学们的学习兴趣,了解现代前沿科学的进展,增加该书的可读性。

本书的主编为师春祥(提出编写修订思路、制定了编写修订大纲,编写修订了第1、2、3章,并对全书进行了统校工作),副主编为:刘新元(编写修订了第4、5章,协助主编制定了编写修订大纲)、崔文芳(编写修订了第11章,编辑了全书的阅读材料,目录的英文翻译),此外参与本书编写的还有:包七十三(编写修订了第6、7章,编写校对了各章习题),张宇飞(编写修订了第8、9章,部分实验内容)、那仁格日乐(编写修订了第10章、部分实验内容)、刘新芬(编写修订了实验内容,对实验内容进行了验证)、张艳萍(编写修订了全书的附录部分,对部分实验内容进行了验证)。

在编订过程中,得到了北京师范大学出版社的大力支持,使之成为“十三五”规划教材。内蒙古农业大学杨桂梧教授、包头师范学院周毅教授对本书的编订提出了许多宝贵意见与建议,周毅教授在百忙之中审阅了全部书稿,在此深表谢意。

在编订过程中,参阅了大量的相关教材和文献,从中得到了许多的启发和教益,引用了不少内容,在此向这些著作者表示感谢。尽管想努力编写出一部高水平、高质量的教材,但由于编者水平有限,书中疏漏和不妥之处在所难免,恳请专家和同行及使用本书的师生批评指正。

师春祥

2016年3月16日

第1版前言

高等教育承担着为国家经济建设培养并输送高技能人才的重任。教材是知识传承的载体，在高等教育过程中起着至关重要的作用。

本书根据高等学校人才培养的目标，在突出基础理论和方法的同时以应用为目的，把无机化学与分析化学有关内容有机地融合在一起，把理论与技能训练融为一体，内容循序渐进，重点突出，既注重基础理论，更注重实际应用。

在编写过程中，深切地感受到，编写一本具有“新特点、新内容”而且“简明实用”的教材十分不易。在教材编写过程中还力求做到语言简练、文字流畅、深入浅出、重点突出。

参加编写的人员有：师春祥(第2、3章)、刘新元(第4、5、11章)、张宇飞(第8、9章)、包七十三(第6、7章)、那仁格日乐(第10章)、王新(第1章)、刘新芬、张红梅、刘雁伟、赵月英(共同编写了技能训练部分)。全书由主编、副主编修改统稿完成。

内蒙古农业大学理学院杨桂梧教授，对本书的编写进行了悉心的指导，并审阅了全部书稿，提出许多宝贵的意见与建议，在此深表感谢，同时感谢内蒙古农业大学职业技术学院领导的大力支持。

限于编者的水平与能力，书中肯定存在有不少错误，恳请同行专家和使用本书的读者不吝赐教。

编者

2009年5月于九峰山

目 录

第 1 章 气体 溶液 胶体 (Gas Solution Colloid)	1
1.1 气体 (Gas)	1
1.2 溶液 (Solution)	4
1.3 胶体 (Colloid)	10
习 题	13
阅读材料 1	15
实验 1 一般浓度溶液的配制	16
实验 2 凝固点降低法测相对分子质量	21
第 2 章 化学热力学 (Chemical Thermodynamics)	24
2.1 概述 (Outline)	24
2.2 焓与热化学方程式 (Enthalpy and Thermal Chemical Equation)	25
2.3 反应焓变的计算 (Calculation of Enthalpy Change in Reaction)	27
2.4 化学反应的方向性 (Directivity of Chemical Reaction)	30
2.5 热力学第一、第二定律 (The First, Second Law of Thermodynamics)	33
习 题	34
阅读材料 2	35
实验 3 化学反应热效应的测定	36
第 3 章 化学反应速率与化学平衡 (Chemical Reaction Rate and Chemical Equilibrium)	40
3.1 化学反应速率 (Chemical Reaction Rate)	40
3.2 化学平衡及常数 (Chemical Equilibrium and Constant)	45
3.3 化学平衡移动 (Movement of Chemical equilibrium)	50
习 题	53
阅读材料 3	54
实验 4 反应速率和化学平衡	55
第 4 章 物质结构基础知识 (Basics of Matter Structure)	59
4.1 核外电子的运动特征与运动状态的描述 (Description of Motion Feature and Motion State of Extra Nuclear)	59
4.2 化学键与分子结构 (Chemical Bonds and Molecular Structure)	68
4.3 杂化轨道理论 (Theory of Hybrid Track)	70
4.4 分子间作用力与氢键 (Intermolecular Forces and Hydrogen Bonds)	72
习 题	72
阅读材料 4	74

实验 5 物质的加热与冷却	75
第 5 章 分析化学基础(Basis of Analytical Chemistry)	78
5.1 分析化学概述(Outline of Analytical Chemistry)	78
5.2 误差理论及数据处理(Error Theory and Data Processing)	80
5.3 滴定分析法概述(Outline of Qualitative Analysis)	86
习 题	89
阅读材料 5	91
实验 6 天平称量练习	92
实验 7 滴定操作练习	96
实验 8 凯氏定氮法测定奶粉中的蛋白质	101
第 6 章 酸碱平衡及酸碱滴定法(Acid-base Balance and Acid-base Titration)	103
6.1 强电解质溶液简介(Introduction of Strong Electrolyte Solution)	103
6.2 一元弱酸、弱碱的电离平衡(Ionization Equilibrium of Monobasic Weak Acid and Weak Base)	105
6.3 多元弱酸的电离(Ionization Equilibrium of Polybasic Weak Acid)	109
6.4 水溶液的 pH(pH of the Aqueous Solution)	110
6.5 缓冲溶液(Buffer Solution)	113
6.6 盐溶液的 pH(pH of the Salt Solution)	115
6.7 酸碱指示剂(Acid-base Indicator)	120
6.8 酸碱滴定基本原理(Fundamental of Acid-base Titration)	121
习 题	126
阅读材料 6	128
实验 9 醋酸电离度和电离平衡常数的测定	129
实验 10 HCl 标准溶液的标定	131
实验 11 食醋中总酸量的测定	132
实验 12 铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	133
实验 13 NaOH 标准溶液的配制与标定	134
实验 14 食碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 含量的测定(双指示剂法)	135
实验 15 乙酰水杨酸的测定	136
第 7 章 沉淀溶解平衡与重量分析(Analysis of Precipitation Dissolve Balance and Weight)	138
7.1 难溶性电解质的溶度积(Solubility Product of Soluble Electrolyte)	138
7.2 沉淀的生成和溶解(Formation and Dissolution of the Precipitate)	140
7.3 重量分析与沉淀滴定法(Gravimetric and Precipitation Titration)	142
习 题	145
阅读材料 7	147
实验 16 沉淀的生成和溶解	148

实验 17	莫尔法测定食盐中的氯	150
实验 18	氯化钡中钡的测定(重量法)	151
实验 19	禾本植物叶子中叶绿素含量的测定	153
实验 20	硝酸银标准溶液的配制和标定	155
第 8 章	氧化还原平衡和滴定(Redox Balance and Titration)	156
8.1	氧化还原反应基本概念(Basic Concepts of Redox Reactions)	156
8.2	原电池与电极电势(Primary Batteries and Electrode Potential)	159
8.3	标准电极电势(Standard Electrode Potential)	162
8.4	影响电极电势的因素(Factors Affecting of Electrode Potential)	167
8.5	元素电极电势图(Electrode Potential Diagram of Element)	172
8.6	氧化还原滴定法(Redox Titration)	173
8.7	氧化还原滴定中常用标准溶液(Commonly Used Standard Solution in Redox Titration)	178
习 题		179
阅读材料 8		182
实验 21	过氧化氢含量的测定	183
实验 22	水中化学耗氧量(COD)测定	184
实验 23	维生素 C 含量的测定(直接碘量法)	185
实验 24	碘量法测定葡萄糖的含量	187
实验 25	土壤中腐殖质含量的测定(重铬酸钾法)	188
实验 26	电池的制作	190
实验 27	茶水-墨水-茶水	191
第 9 章	配合物与配位滴定法(Redox Balance and Titration)	192
9.1	配合物的基本概念(Basic Concept of Compound)	192
9.2	配位平衡(Coordination Equilibrium)	195
9.3	EDTA 及其金属离子配合物(EDTA and Metal Ion Complexes)	199
9.4	配位滴定原理(Principle of Coordination Titration)	202
习 题		206
阅读材料 9		209
实验 28	EDTA 标准溶液的配制和标定	210
实验 29	水的总硬度的测定	211
实验 30	彩色温度计的制作	212
实验 31	喷雾作画	213
第 10 章	吸光光度法(Absorption Spectrophotometry)	214
10.1	概述(Outline)	214
10.2	光吸收定律(Light Absorption Law)	216
10.3	显色反应和显色反应条件的选择(Color Reaction and Select of Conditions of the Color Reaction)	217

10.4 吸光光度法的应用(Application Absorption Spectrophotometry)	218
习 题	219
阅读材料 10	220
实验 32 磷含量的测定	221
实验 33 分光光度法测高锰酸钾含量	222
实验 34 气相色谱的定性定量分析	223
第 11 章 电势分析法(Potential Analysis)	225
11.1 电势分析法基本原理(Fundamentals of Potential Analysis)	225
11.2 直接电势法(Direct Potential Method)	228
11.3 电势滴定法(Potentiometric Titration Method)	231
习 题	232
阅读材料 11	233
实验 35 电位法测定各种新鲜植物标本的 pH	234
实验 36 气相色谱内标法分析白酒中的杂质	236
实验 37 水溶液中 pH 的测定(玻璃电极法)	237
附 录	239
附录 A 化学实验课注意事项	239
附录 B 化学试剂的分类与管理	242
附录 C 某些离子和化合物的颜色	244
附录 D 常见弱酸弱碱的电离平衡常数(298.15 K)	246
附录 E 难溶化合物的溶度积常数(298.15 K)	248
附录 F 标准电极电势表(298.15 K)	250
附录 G 部分配离子的标准稳定常数(298.15 K)	253
附录 H 常见阳离子和阴离子的鉴定方法	255
附录 I 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$	260
附录 J 常见有毒化学药品	265
附录 K 元素周期表	268
参考文献	269

第1章 气体 溶液 胶体

(Gas Solution Colloid)

教学目标:

- ①理解理想气体状态方程式及其适用范围。
- ②掌握道尔顿分压定律及摩尔分数的概念。
- ③熟练掌握浓度的几种表示法及相互换算。
- ④掌握溶液的依数性及其应用。
- ⑤了解胶体的概念、结构及性质。

1.1 气体(Gas)

在常温下物质的聚集状态主要有气态、液态、固态。本章概括地介绍气体和溶液的一些性质,了解胶体的结构及性质。

1.1.1 概述

1. 气体的行为

气态是物质聚集状态之一。扩散性和可压缩性是气体最显著的特征。由于气体分子间距远大于固体和液体,因而易被压缩,可以无限膨胀。所有不发生化学反应的气体之间能彼此混合成气体溶液,如空气。组成气体的分子遵守分子运动论(分子在不停地运动;分子间存在间距;分子间存在作用力,包括色散力、诱导力、氢键等)。

2. 气体模型

实际的气体,无论分子多小都有一定体积;无论密度多小、分子间距多远,分子间都存在着作用力。假设忽略分子本身的体积并且分子间不存在作用力,这样的气体称为理想气体。事实上,一切气体分子本身都占有一定的体积,而且分子间存在相互作用力,所以理想气体只是一种抽象,是实际气体的一种极限情况。研究理想气体是为了把问题简单化,在对理想气体认识的基础上进行必要的修正可应用于实际气体。因此理想气体的模型对于我们研究实际气体是十分有用的。当压力很小,气体的体积很大,模型分子本身的体积可以忽略不计;当气体分子与分子之间的距离较大时,分子与分子之间的相互吸引力亦可忽略不计。在这种情况下实际气体可简单地看作理想气体。经验告诉我们,温度不太低、压力不太高的实际气体可以认为是理想气体。

为了方便衡量及表示气体系统,下面我们介绍理想气体的状态方程。

1.1.2 理想气体的状态方程

气体的状态(具有确定物理量规定的物质形态称为状态)经常用 p 、 T 、 V 、 $n(m)$ 来描

述。如 n mol 的气体由 p_1 、 V_1 、 T_1 来确定，我们就说它处于了一定的状态；由 p_2 、 V_2 、 T_2 来确定，我们就说它处于另一状态。从 p_1 、 V_1 、 T_1 转变到 p_2 、 V_2 、 T_2 ，我们就说它的状态发生了变化。

1. 理想气体状态方程

在 17 世纪，物理学家就开始对气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的定量关系进行了研究，做了大量实验测定，到 19 世纪初得出三个重要结论：

(1)波义耳(R. Boyle)定律：在恒温条件下，一定量气体的体积与其压力成反比。其数学表达式为：

$$V \propto \frac{1}{p}$$

或 $pV = \text{常数}$

(2)盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律：在一定压力条件下，一定量气体的体积与其绝对温度成正比，即

$$V \propto T$$

或 $\frac{V}{T} = \text{常数}$

或 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

(3)阿伏伽德罗(Avogadro)定律：在相同温度、压力下，相同体积的气体具有相同的分子数。实验表明，在 273.15 K、101.325 kPa 下，22.414 L 气体中含有的气体分子数，均为 1 mol，即 6.02×10^{23} 个分子。

可以看出这三个定律都表明，理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的定量关系与气体的种类无关。

综合三定律得：

$$pV = nRT$$

该式称为理想气体状态方程。其中 R 为摩尔气体常数(也称为通用气体常数、普适气体恒量)， R 的数值与 p 、 V 的单位有关(表 1-1)。

表 1-1 常见 R 单位及数值表

p 单位	atm	mmHg	Pa
V 单位	L	mL	m ³
R 数值	0.082 06	62 360	8.314
R 单位	L · atm · K ⁻¹ · mol ⁻¹	mmHg · mL · K ⁻¹ · mol ⁻¹	m ³ · Pa · K ⁻¹ · mol ⁻¹ 或 J · mol ⁻¹ · K ⁻¹

2. 理想气体状态方程的适用范围及应用

理想气体并不存在，但在压力不太大、温度不太低的条件下，实际气体非常接近于理想气体，因而应用理想气体状态方程计算得到的结果误差不大。理想气体状态方程经常用来测量气体的相对分子质量与密度。

例 1-1 在 760 mmHg、25 ℃ 下收集得某气体 250 mL，称其质量为 0.118 g，求其相对

分子质量为多少。

$$\text{解: } pV = nRT$$

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$760 \times 250 = 62\,360 \times \frac{0.118}{M} (273 + 25)$$

$$\text{得: } M = 11.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答: 该气体相对分子质量为 $11.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 1-2 求 UF_6 在 100°C 、 100 kPa 时的密度 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)。(已知 $M_{\text{UF}_6} = 352 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\text{解: } pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = 11.3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

答: 密度为 $11.3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

1.1.3 道尔顿分压定律

在实际过程中经常遇到的气体并不是单一气体, 往往是几种气体的混合物。几种不发生化学反应的气体放在同一容器中, 各种气体如同单独存在时一样充满整个容器, 并且每种气体对器壁都施以压力。

1. 道尔顿 (Dalton) 分压定律

化学之父道尔顿指出: 在低压下, 混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和(分压力是指某组分在同一温度下单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力)。

$$p = \sum p_i$$

$$\text{或 } p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots$$

无论混合气体还是单一组分气体在低压下都满足理想气体状态方程。

2. 摩尔分数

$$\text{对某组分气体有: } p_A V = n_A RT \quad \text{①}$$

$$\text{对混合气体有: } p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad \text{②}$$

$$\text{以上两式相除可得: } \frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = x_A$$

$$\text{或 } p_A = x_A p_{\text{总}}$$

某一组分气体的物质的量与混合气体总物质的量之比 $\left(\frac{n_A}{n_{\text{总}}}\right)$, 称为该组分气体的摩尔分数, 用 x_i 表示。道尔顿分压定律可以用摩尔分数来表示:

$$p_i = x_i p$$

3. 道尔顿分压定律的应用

道尔顿分压定律对于研究气体混合物十分重要。比如在排水取气法收集到的气体, 常会含有饱和水蒸气, 读出的压力是混合气体的压力。气体的压力应该为 $p_{\text{总}} = p_{\text{气}} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

如直接用 $p_{\text{总}}$ 计算, 会引入较大误差甚至是错误。

例 1-3 在 25 °C、740 mmHg 的气压下收集氧气 250 mL。求在标准状态下该氧气经干燥后的体积。(25 °C 的饱和水蒸气压为 23.8 mmHg)

解: $p_{\text{O}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{水}} = 740 - 23.8 = 716.2 \text{ mmHg}$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{716.2 \times 250}{273 + 25} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$$V_2 = 215.83 \text{ mL}$$

答: 在标准状态下该氧气干燥后的体积是 215.83 mL。

1.2 溶液(Solution)

1.2.1 一般概念

1. 分散体系

一种或几种物质分散在另一物质中就构成了分散体系。被分散的物质叫分散相, 分散其他物质的物质叫分散介质。按照分散相和分散介质的存在状态不同, 分散系可分成许多类型。

如果分散介质是液态的, 叫液态分散体系, 在化学反应中此类分散体系最为常见, 溶液、悬浊液和乳浊液都属于液态分散体系。溶液、悬浊液和乳浊液中分散相粒子的直径大小, 没有绝对的界限。一般说来, 分散相的粒子的直径大小在 1 nm 时称为分子(离子)分散体系; 分散相的粒子的直径大小在 1~100 nm 的分散体系是胶体; 分散相的粒子的直径大于 100 nm 的是粗分散体系, 如悬浊液和乳浊液。

在分散体系中, 随着分散相的颗粒大小的不同, 分散体系的性质也不相同。溶液是分子或离子分散体系, 是一种物质均匀地分布在另一种物质中所得到的均匀分散体系。可分为固体溶液(如合金)、气体溶液如大气和液体溶液, 最常见的是液体溶液。

2. 溶解过程

一种物质(溶质)均匀地分散在另一种物质(溶剂)中的过程我们称之为溶解过程。溶解过程是一个复杂的物理化学过程, 从宏观上看, 一般有体积变化、热效应及颜色变化; 从微观上看, 包括溶质分子扩散、溶剂化作用等。形成了具有均一性、稳定性的溶液。

1.2.2 溶液浓度的表示方法

一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量叫溶液的浓度。常见的浓度表示法有以下几种。

(1) 溶液的百分比浓度: 每 100 份质量的溶液里所含溶质的质量份数称为该溶液的百分比浓度。

$$\text{溶液的百分比浓度}(\%) = \frac{\text{溶质质量}}{\text{溶液质量}} \times 100$$

(2)物质的量浓度(物质的量浓度):用单位体积溶液中所含的物质的量来表示溶液的浓度称为物质的量浓度,简称为物质的量浓度,用 c_B 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_B = \frac{n}{V}$$

式中, n 代表溶质的物质的量; V 代表溶液的体积。

(3)摩尔分数浓度:用溶质的物质的量占溶液的物质的量的分数表示的溶液浓度称为摩尔分数浓度,用 x_i 表示。若溶液是由 A 和 B 两种组分组成的,它们在溶液中的物质的量分别为 n_A 和 n_B , 则

$$\text{组分 A 的摩尔分数浓度为 } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\text{组分 B 的摩尔分数浓度为 } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

溶液中各组分的摩尔分数浓度之和等于 1, 即 $\sum_i x_i = 1$

(4)质量物质的量浓度:用单位质量溶剂中所含的物质的量来表示溶液的浓度,称为质量物质的量浓度,用符号 b_B 表示,即 $b_B = \frac{n_B}{m_A}$ 。式中, m_A 为该溶剂的质量,以千克(kg)作单位; n_B 是溶质 B 的物质的量,以摩尔(mol)作单位,质量物质的量浓度单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(5)ppm 浓度:溶质质量占全部溶液质量的百万分比来表示的浓度,称为 ppm 浓度(ppm 是英文名称 part per million 的简称)。

1.2.3 溶解度

(1)定义:溶解度是指在一定的温度下,某物质在 100 g 溶剂里达到饱和状态时所溶解的克数。在未注明的情况下,通常溶解度指的是物质在水里的溶解度。气体的溶解度通常指的是该气体(其压强为 1 标准大气压)在一定温度时溶解在 1 体积水里的体积数。

(2)影响溶解度的因素:物质溶解与否,溶解能力的大小,一方面取决于物质的本性;另一方面也与外界条件(如温度、压强、溶剂种类等)有关。在相同条件下,有些物质易于溶解,而有些物质则难于溶解,即不同物质在同一溶剂里溶解能力不同。通常把某一物质溶解在另一物质里的能力称为溶解性。例如,糖易溶于水,而油脂不溶于水,就是它们对水的溶解性不同。溶解度是溶解性的定量表示。

固体物质的溶解度是指在一定的温度下,某物质在 100 g 溶剂里达到饱和状态时所溶解的克数。在未注明的情况下,通常溶解度指的是物质在水里的溶解度。如 20 °C 时,食盐的溶解度是 36 g,氯化钾的溶解度是 34 g。这些数据可以说明 20 °C 时,食盐和氯化钾在 100 g 水里最大的溶解量分别为 36 g 和 34 g;也说明在此温度下,食盐在水中比氯化钾的溶解能力强。

通常把在室温(20 °C)下溶解度大于 10 g 的物质叫易溶物质;溶解度在 1~10 g 的物质叫可溶物质;溶解度在 0.01~1 g 的物质叫微溶物质;溶解度小于 0.01 g 的物质叫难溶物质。溶解是绝对的,难、微、易溶只是相对而言。

(3)相似相溶原理:相似相溶原理是指极性溶质易溶于极性的溶剂,难溶于非极性的溶剂;非极性的溶质易溶于非极性的溶剂,难溶于极性的溶剂。相似相溶原理是物质溶解性的经验规律。分子结构的相似性、分子间作用力的类型与大小、溶质与溶剂的偶极矩、外界因素等都会影响物质的溶解度。

1.2.4 非电解质稀溶液的依数性

溶液的性质既不同于溶质也不同于溶剂。溶液的性质一般可以分为两大类,一类性质与溶质本性有关;另一类性质只与溶液浓度有关,而与溶质的本性无关,这类性质称为溶液的依数性。溶液的依数性是稀溶液的通性,这些通性分别表现为蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压。

1. 稀溶液的蒸气压下降

在一定的温度下,任何纯溶剂都具有一定的饱和蒸气压。将少许的难挥发的非电解质加入溶剂中,则该溶液的蒸气压低于同温度下溶剂的蒸气压。这种现象称为溶液的蒸气压下降,即 $\Delta p = p^* - p$ 。式中, Δp 为溶液的蒸气压下降值; p^* 为纯溶剂的蒸气压; p 为溶液的蒸气压。

溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低的原因是由于难挥发的非电解质溶于溶剂后,必然占据溶液的一部分表面,使得单位时间内从溶液中逸出的溶剂分子数目比纯溶剂中蒸发出的分子数少,因此在达到平衡时,溶液的蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压。显然,溶液的浓度越大其蒸气压下降得越多。

1887年,法国物理学家拉乌尔(F. M. Raoult)根据实验结果总结出一条关于溶液蒸气压的规律:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压乘其溶解在溶剂中的溶质的摩尔分数。这个定律称为拉乌尔定律,其数学表达式为:

$$\Delta p = \frac{n_B}{n_A + n_B} p^*$$

$$\text{或 } \Delta p = x_B \cdot p^*$$

式中, Δp 表示溶液蒸气压降低值; p^* 表示纯溶剂的饱和蒸气压; n_A 表示溶剂的物质的量; n_B 表示溶质的物质的量; x_B 表示溶质的摩尔分数。

对于稀溶液,溶剂物质的量 n_A 远远大于溶质物质的量 n_B , 即 $n_A \gg n_B$, 则 $n_A + n_B \approx n_A$, 所以上式可表示为:

$$\Delta p = \frac{n_B}{n_A} p^*$$

在一定温度下,对一种溶剂来说, p^* 为定值,如果溶剂的质量一定(规定为 1 000 g),则 n_A 也是定值。此时 Δp 与 n_B 成正比。

如以水为溶剂,溶解于 1 000 g 水(即 55.51 mol)中的溶质的物质的量为 n_B , 就等于溶液的质量物质的量浓度 b_B 。则有:

$$\Delta p = \frac{p^*}{55.51} b_B = K b_B$$

对于任何一种溶剂,当温度一定时, p^* 、 M_A 均为定值,则 $\frac{p^*}{55.51}$ 项为常数,用 K 来

表示。所以拉乌尔定律也可表示为：在一定温度下，难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降，与溶液的质量物质的量浓度成正比，与溶质的本性无关。

2. 沸点升高

沸点是液体的蒸气压和外界压力相等时的温度。如纯水在 101.325 kPa (1 atm) 时，沸点为 373.15 K (100 °C)，表示纯水在 373.15 K 时蒸气压为 101.325 kPa (1 atm)，此时水沸腾。

如果在水中溶解了难挥发的非电解质，由于溶液蒸气压的下降，在 373.15 K (100 °C) 时溶液的蒸气压低于 101.325 kPa (1 atm)，因而水不能沸腾。要想使溶液的蒸气压和外界的压力相等，就必须把溶液的温度升高到大于 373.15 K (100 °C)，导致溶液的沸点升高，所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。由于蒸气压下降程度仅与溶液的浓度有关，因此沸点的升高程度也只与溶液的浓度有关，而与溶质的本性无关。

根据拉乌尔定律，难挥发性非电解质稀溶液的沸点升高与溶液的质量物质的量浓度成正比。其数学表示式为：

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

式中， ΔT_b 表示溶液沸点的升高值 (单位为 K)； K_b 是溶剂沸点升高常数； b_B 是溶液的质量物质的量浓度。当 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时， $K_b = \Delta T_b$ ，因此某溶液的沸点升高常数的数值等于 1 mol 溶质溶于 1 kg 溶剂中所引起沸点升高的度数，单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。不同溶剂的 K_b 值不同，见表 1-2。

表 1-2 几种溶剂的沸点升高常数

溶剂	沸点 T_b/K	$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.15	0.512
苯	353.35	2.53
丙酮	329.65	1.71
四氯化碳	351.65	4.88
三氯甲烷	334.45	3.63
乙醚	307.55	2.16
乙醇	351.4	1.22

例 1-4 已知烟草中的有害成分尼古丁的实验式是 $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ ，将 592 mg 尼古丁溶于 10 g 水中，所得溶液在 10^5 Pa 下测得其沸点为 100.17 °C，求尼古丁的分子式。

解：设尼古丁摩尔质量为 M ，则：

$$b_B = \frac{0.592}{M} \times \frac{1\,000}{10} = \frac{52.9}{M}$$

$$\Delta T_b = 100.17 - 100 = 0.17 \text{ K}$$

$$K_b = 0.52 \quad \Delta T_b = K_b \times b_B$$

$$\text{即：} 0.17 = 0.52 \times \frac{52.9}{M}$$

$$M = 161.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 分子式为：} \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$$